

Express No: EL 697 493 98245
Applicants: Kazuo HOKKIRI Goto et al.
Title: Ceramic Material, Method of
Producing Same, and
Formed Product Thereof

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 2月 13日

出願番号
Application Number:

特願2001-034751

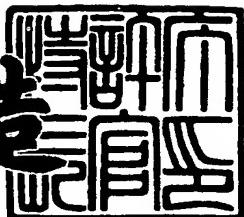
出願人
Applicant(s):

ミネベア株式会社

J1017 U.S. PTO
02/11/02

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



2001年11月16日

出証番号 出証特2001-3100398

【書類名】 特許願

【整理番号】 MB0011

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 41/00

【発明者】

【住所又は居所】 山形県米沢市松が岬3-1-21

【氏名】 堀切川 一男

【発明者】

【住所又は居所】 長野県北佐久郡御代田町大字御代田4106-73 ミ

ネベア株式会社 軽井沢製作所内

【氏名】 小原 陸郎

【発明者】

【住所又は居所】 長野県北佐久郡御代田町大字御代田4106-73 ミ

ネベア株式会社 軽井沢製作所内

【氏名】 秋山 元治

【特許出願人】

【識別番号】 000114215

【氏名又は名称】 ミネベア株式会社

【代表者】 山本 次男

【代理人】

【識別番号】 100112173

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 修身

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063496

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特2001-034751

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック材料、その製造方法及びその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 米ぬかから得られる脱脂ぬかと、熱硬化性樹脂を混合して混練し、不活性ガス中700℃～1000℃で一次焼成した後、粉碎して炭化粉末とし、当該炭化粉末に、セラミック粉末、溶剤及び所望によりバインダーを混合混練し可塑物（練土）とし、圧力10Mpa～100Mpaで加圧成形した後、成形体を不活性ガス雰囲気中で再び100～1400℃で熱処理したセラミック材料。

【請求項2】 セラミック粉末が SiO_2 , Si_3N_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC , BN , WC , TiC , サイアロン, 陶土、長石系粘土、カオリンかならる群れより選ばれるセラミック粉末の1種又は2種以上である請求項1記載に記載されたセラミック材料。

【請求項3】 熱硬化性樹脂が、フェノール系樹脂、ジアリールフタレート系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、トリアジン系樹脂から選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は請求項2に記載されたセラミック材料。

【請求項4】 バインダーが有機系バインダー及び／又は無機系バインダーである請求項1ないし請求項3のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

【請求項5】 脱脂ぬかと熱硬化性樹脂の混合割合が、重量比で、50～90：50～10である請求項1ないし請求項4のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

【請求項6】 炭化粉末とセラミック粉末の混合割合が、重量比で、5～95：95～5である請求項1ないし請求項5のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

【請求項7】 炭化粉末の粒径が10～500μmである請求項1ないし請求項6のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれかひとつに記載されたセラミック材料の形体が正方形ないし長方形の板である成形焼結タイル。

【請求項9】 請求項1ないし請求項7のいずれかひとつに記載されたセラ

ミック材料の形体が正方形ないし長方形の板である成形焼結床材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、舗装用タイル、建築用タイル、オフィス用の床材、機械工場用の床材等に適したセラミック材料に関し、より詳しくは、米ぬかから得られる脱脂ぬかと、熱硬化性樹脂を混合して混練し、不活性ガス中700℃～1000℃で一次焼成した後、粉碎して炭化粉末とし、当該炭化粉末に、セラミック粉末、水及びバインダーを混合して混練し、を加えて可塑物（練土）とし、圧力10Mpa～100Mpaで加圧成形した後、成形体を不活性ガス雰囲気中で再び100～1400℃で焼成したセラミック材料に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、舗装用タイル、建築用タイルには、陶土や長石系粘土、シリカーアルミニナ系セラミック粉末が広く使用されている。また、オフィスや工場の床材には、塩化ビニルに代表される合成樹脂が用いられている。しかし、従来のタイルは、その表面が硬くて滑りやすく、オフィスの床材は合成樹脂であるため、絶縁性であり、静電気が発生しやすく、不快であるばかりか、コンピュータ等の誤動作を生む恐れがあった。さらに、機械工場などの工場では油が床に落ちて、作業員が足をとられ、作業上問題であった。

また、日本において90万トン／年、世界中で3300万トン／年も排出されている米ぬかを利用して、多孔質炭素材料を得ようとすることは、本件の第一発明者である堀切川一男の研究により知られている。（機能材料 1997年5月号 Vol. 17 No. 5 p 24～28 参照）

ここには、米ぬかから得られる脱脂ぬかと、熱硬化性樹脂を混合して混練し、加圧成形した成形体を乾燥させた後、乾燥成形体を不活性ガス雰囲気中で焼成した炭素材料及びその製造方法が示されている。

しかし、この方法によれば、加圧成形した成形体の寸法と、不活性ガス雰囲気中で焼成した出来あがりの成形体との寸法の収縮比率が25%も違ってくるので

実質上、成形体を作成することが困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、成形時の寸法と仕上がり時の寸法収縮比率が小さく、かつ、電気伝導性が良く、温度による歪が小さく、損傷しにくい、水に濡れると摩擦抵抗が大きくなり、軽量長寿命でしかも、オイルやグリースを吸収しやすいセラミック材料を提供し、同時に従来の工業材料とは異なるバイオマス系資源を用いたハイテクエコマテリアル（環境適合性に優れた先端技術材料）を提供することを目的としている。

【0004】

本発明者は、上記の特性をもつセラミック材料が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、セラミック材料として優れた特性を持ち、かつ成形時の寸法と仕上がり時の寸法収縮比率が小さく、舗装用タイル、建築用タイル、オフィスや工場の床材などに適したセラミック材料を開発した。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、銳意研究した結果、米ぬかから得られる脱脂ぬかと、熱硬化性樹脂を混合して混練し、不活性ガス中700℃～1000℃で一次焼成した後、粉碎して炭化粉末とし、当該炭化粉末に、セラミック粉末、水及びバインダーを混合して混練し、を加えて可塑物（練土）とし、圧力10Mpa～100Mpaで加圧成形した後、成形体を不活性ガス雰囲気中で再び100～1400℃で熱処理したセラミック材料が得られることを見出した。

すなわち、上記のセラミック材料は、圧縮強度が大きく、成形時寸法と仕上がり時の寸法収縮比率が3%以下と小さく、油吸収率が13wt%、体積抵抗率が小さく、密度が小さく、ビッカース硬度も（300～600）以上のものが得られた。

【0006】

【本発明の実施の形態】

本発明において用いられる米ぬかから得られる脱脂ぬかは、米の種類に関係なく、国内産でも外国産でも良い。

また、熱硬化性樹脂は、熱硬化しさえすればどのようなものでも良く、代表的にはフェノール系樹脂、ジアリールフタレート系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、トリアジン系樹脂が挙げられる。とくにフェノール系樹脂が好適に用いられる。

また、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、ポリアミド等の熱可塑性樹脂を併用することも出来る。

本発明において炭化粉末と混合するセラミック粉末としては、 SiO_2 , Si_3N_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC , BN , WC , TiC , サイアロン（ $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 系化合物固溶体）陶土、長石系粘土、カオリン等がある。

本発明においては、このようなセラミック粉末の1種又は2種以上を用いることができる。

セラミック粉末の粒径は、 $50 \mu\text{m}$ 以下のものが望ましく、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下のものが良く、より好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ のものを用いる。

炭化粉末と粒径 $50 \mu\text{m}$ 以下のセラミック粉末を混合することにより、所望のセラミック材料が得られる。

炭素粉末とセラミック粉末は良く混合することができ、その比は、重量比 $5 \sim 9$: $5 : 9$ $5 \sim 5$ とすることが可能である。

【0007】

脱脂ぬかと熱硬化性樹脂の混合割合は、重量比で、 $50 \sim 90 : 50 \sim 10$ であるが、好適には $75 : 25$ が用いられる。

ここで用いられる熱硬化性樹脂は、比較的分子量が小さい液体状のものが望ましい。

一次焼成温度は、 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ であり、通常はロータリーキルンが用いられ、焼成時間は約40分から120分である。

一次焼成した炭化粉末とセラミック粉末は、炭素粉末とセラミック粉末の比が、重量比 $5 \sim 9$: $5 \sim 5$ で混合することができる。炭素粉末が重量比で 9 5 を超えると、得られるセラミックの表面硬度の安定性が悪くなり、重量比で 5 以

下になると導電性が悪くなる。

【0008】

本発明で用いられるバインダーとしては、大きく分けて有機系のものと無機系のものがある。

有機バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンギリコール、メチルセルロース、エチルセルロース等のパラフィン系バインダーが挙げられる。

また、有機系バインダー材料のうち樹脂系バインダー材料は、フェノール樹脂、ポリエチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

さらに、有機系バインダー材料のうちワックス系バインダー材料は、パラフィンワックス、マイクロスタリンワックス、フィッシャートロブッシュワックス、ポリエチレンワックス、変形ワックス、オタクチックポリプロピレン等が挙げられる。

また、本発明のバインダーに用いられる無機系バインダー材料としては、リン酸、リン酸アルミニウム、ピロリン酸、トリポリン酸等のリン酸系バインダー材料があり、ケイ素系バインダー材料としては、ケイ酸ソーダ、蛭目粘土等が挙げられる。チタン系無機バインダーは、チタニアゾル等が挙げられる。

バインダーの添加量は、炭化粉末とセラミック粉末の合計100重量部に対して、1~50重量部であり、好ましくは5~20重量部である。

溶剤は、炭化粉末とセラミック粉末とバインダーを混練して、所望の硬さの可塑物になるように加える。炭化粉末とセラミック粉末の合計100重量部に対して、5~20重量部であり、好ましくは8~15重量部である。

本発明において用いる溶剤としては、水、メタノール、エタノール、プロパンオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エステル類、トルエン、キシレン、セロソルブ類等が挙げられる。

【0009】

一次焼成した炭化粉末と熱硬化性樹脂の混練物は、加圧成形時の圧力は、10~

100 MPaであり、好適には25~50 MPaが用いられる。金型の温度は約150°Cが好ましい。

熱処理温度は、100°C~1400°Cであり、熱処理時間は約60分から120分である。

焼成温度までの昇温速度は、500°Cまでは比較的穏やかに上げることが要求される。具体的な数値で云うと、0.5~3°C/分であり、好ましくは1°C/分である。

また、焼き上げた後、温度を下げるのには、500°Cまでは比較的穏やかに下げることが要求される。具体的な数値で云うと、0.5~4°C/分であり、好ましくは1°C~2°C/分である。500以下になると自然放冷する。

また、本発明でいう不活性ガス雰囲気とは、活性ガスである酸素を含まないことを意味し、ある程度の真空または不活性ガスで満たした空間を云う。本発明で用いる不活性ガスは、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素ガスどれでも良いが、好適には窒素ガスが用いられる。

【0010】

本発明の実施の形態をまとめると、以下のとおりである。

(1) 米ぬかから得られる脱脂ぬかと、熱硬化性樹脂を混合して混練し、不活性ガス中700°C~1000°Cで一次焼成した後、粉碎して炭化粉末とし、当該炭化粉末に、セラミック粉末、溶剤及び所望によりバインダーを混合混練し可塑物（練土）とし、圧力10 MPa~100 MPaで加圧成形した後、成形体を不活性ガス雰囲気中で再び100~1400°Cで熱処理したセラミック材料。

(2) セラミック粉末が SiO_2 , Si_3N_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC , BN , WC , TiC , サイアロン、陶土、長石系粘土、カオリンかならる群れより選ばれるセラミック粉末の1種又は2種以上である上記1記載に記載されたセラミック材料。

(3) 熱硬化性樹脂が、フェノール系樹脂、ジアリールフタレート系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、トリアジン系樹脂から選ばれる1種又は2種以上である上記1又は上記2に記載されたセラミック材料。

(4) バインダーが有機系バインダー及び/又は無機系バインダーであり、炭

化粉末とセラミック粉末の合計量100重量部に対して1～50重量部である上記1ないし上記3のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

(5) 脱脂ぬかと熱硬化性樹脂の混合割合が、重量比で、50～90：50～10である上記1ないし上記4のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

(6) 炭化粉末とセラミック粉末の混合割合が、重量比で、5～95：95～5である上記1ないし上記5のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

炭化粉末の粒径が10～500μmである上記1ないし上記6のいずれかひとつに記載されたセラミック材料。

(8) 上記1ないし上記7のいずれかひとつに記載されたセラミック材料の形体が正方形ないし長方形の板である成形焼結タイル。

(9) 上記1ないし上記7のいずれかひとつに記載されたセラミック材料の形体が正方形ないし長方形の板である成形焼結床材。

【0011】

(実施例)

本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

セラミック材料の形体が正方形の板である成形焼結タイルの製造方法についてその例を1～7示す。

米ぬかから得られる脱脂ぬか55～75gと液体状のフェノール樹脂（レゾール）15～45gを、50℃～60℃に加熱しながら、混合して混練した。可塑性を有する均質な混合物が得られた。

混合物を、ロータリーキルンを使って窒素雰囲気中で800～1000℃で60～70分焼き上げた。得られた炭化焼成物を、粉碎機を用いて粉碎し、ついで50メッシュの篩にかけて、粒径が10～500μmである炭化粉末を得た。

得られた炭化粉末25～70gとセラミック粉末粉末の1種又は2種30～70gとバインダー0～60gと溶剤10～30gを混合して混練した。可塑性を有する均質な混合物が得られた。

実施例で用いたシリカは、粒径が5～10μmであり、アルミナは、粒径が10～20μmのものをそれぞれ用いた。

また、実施例で用いたバインダーは、市販のフェノール樹脂、市販されている

粉末状のポリビニルアルコール及びポリ酢酸ビニルであった。無機バインダー材料としては、ケイ酸ソーダ及びリン酸アルミニウムを用いた。

次いで、可塑物を圧力10~80Mpaで加圧成形した。金型の温度は150°Cであった。

金型から成形体を取り出し、窒素雰囲気中で500°Cまでは1°C/分の昇温速度で温度を上げ、500°Cで60分間保持し、1000°C~1400°Cで100~130分焼結した。

次いで500°Cまでは2~3°C/分の冷却速度で、温度を下げ、500°C以下になると自然放冷した。

表1にセラミック材料の製造方法の条件を示す。

【0012】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	従来例
配合量 g 脱脂ぬか 熱硬化性樹脂	75 25	75 25	75 25	80 20	60 40	55 45	85 15	75 25
一次焼成 °C 時間 分	900 60	900 60	900 60	850 60	1000 70	1000 70	800 60	--
平均粒子径 μ	100	90	100	40	120	50	130	--
配合量 g 炭化粉末 セラミック SiO ₂ Al ₂ O ₃ 陶土	60 25 25	80 40 60	50 20	70 10 40	100 10 45	70 20	90 20 15	--
バインダー フェノール樹脂 PVA PVAC ケイ酸ソーダ リン酸アルミ	PVA 10		50 10			10 5	5 15	--
溶剤 g 水 エタノール	20	25	15 5	10	30	15 5	15 15	--
成形圧力 Mpa	25	20	50	15	10	80	50	23.5
熱処理 °C 時間 分	1000 120	1100 100	150 600	1050 120	1200 100	1150 100	1300 120	900 120
昇温速度	1.5	2.0		2.0	1.5	2.5	2.0	1
冷却速度	2.0	2.0	自然放冷	2.0	2.5	2.5	2.5	2
雰囲気	空素	空素	空素	空素	空素	空素	空素	空素

PVA ポリビニルアルコール

PVAC ポリ酢酸ビニル

セラミック材料の特性を表2に示す。

【0013】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	従来例
寸法収縮比率%	2.0	2.0	2.5	1.9	1.0	1.8	1.9	25
圧縮強度 MPa	180	220	130	200	180	210	240	60
油吸収性 Wt%	8.1	7.2	2.5	7.2	9.5	9.5	8.1	13.5
体積抵抗率 10 ⁻³ Ωcm	8.2	9.2	2.6	9.2	7.0	7.0	8.2	4.9
摩擦係数 μ	0.25	0.26	0.33	0.21	0.19	0.17	0.16	0.19
吸水率 Wt%	2.6	1.8	1.7	2.1	2.2	1.9	2.0	2.9
ピッカース硬度	450	500	280	380	550	320	310	250

圧縮強度は、直径5mm×高さ12.5mmの円柱状試験片で試験した。

油保持性は、試料に潤滑油を脱気含浸後、1150rpm、45秒間遠心分離し、試料に対する分離された潤滑油の重量で示した。

吸水率は、試料を150°Cで6時間加熱し、真空デシケータで20時間処理した後、常温の室内で72時間放置して測定した。

【0014】

実施例の材料を用いて摩擦係数の試験を行った。

摩擦係数は、直径10mmのスチールボールを用いて、荷重10Nと50Nを加えて、常温1mmストロークでSRV試験機により求めた。

実施例の材料を用いてピッカース硬度の試験を行った。

ピッカース硬度は、ピッカース硬度計により測定した。

(従来例)

米ぬかから得られる脱脂ぬか75gと、水5gと液状のフェノール樹脂(レゾール)25gを混合して混練し、乾燥後、可塑物を圧力21.5MPaで転動体の形に加圧成形した。金型の温度は150°Cであった。

金型から成形体を取り出し、窒素雰囲気中で500°Cまでは1°C/分の昇温速度で温度を上げ、900°Cで約120分焼結した。

次いで500°Cまでは2~3°C/分の冷却速度で、温度を下げ、500°C以下になると自然放冷した。その特性を表2に示す。

【0015】

【本発明の効果】

本発明のセラミック材料は、圧縮強度が大きく、電気導電性であり、温度による歪が小さく、損傷しにくい、軽量長寿命でしかも、オイルを吸収することがで

特2001-034751

きるという従来の材料には見られない床材に適した特性があることを確認することができた。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 舗装用タイル、建築用タイル、オフィス用の床材、機械工場用の床材等に適したセラミック材料を提供する。

【解決手段】 米ぬかから得られる脱脂ぬかと、熱硬化性樹脂を混合して混練し、不活性ガス中 $700^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で一次焼成した後、粉碎して炭化粉末とし、当該炭化粉末に、セラミック粉末、溶剤及び所望によりバインダーを混合混練し可塑物（練土）とし、圧力 $10\text{ Mpa} \sim 100\text{ Mpa}$ で加圧成形した後、成形体を不活性ガス雰囲気中で再び $100 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ で熱処理したセラミック材料

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-034751
受付番号	50100189571
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 2月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 2月13日

次頁無

特2001-034751

出願人履歴情報

識別番号 [000114215]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4106-73
氏 名 ミネベア株式会社